

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3318941号

(P3318941)

(45) 発行日 平成14年 8 月26日 (2002. 8. 26)

(24) 登録日 平成14年 6 月21日 (2002. 6. 21)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

// H 0 1 M 4/02

4/02

C

請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-359091

(22) 出願日 平成 3 年12月28日 (1991. 12. 28)

(65) 公開番号 特開平5-182667

(43) 公開日 平成 5 年 7 月23日 (1993. 7. 23)

審査請求日 平成10年12月 9 日 (1998. 12. 9)

(73) 特許権者 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号

(72) 発明者 山本 佳克

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 -

1 株式会社ソニー・エナジー・テック

郡山工場内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外 2 名)

審査官 青木 千歌子

(58) 調査した分野 (Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)

H01M 4/02 - 4/58

(54) 【発明の名称】 正極材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式  $Li_x MO_2$  (ただし、M は 1 種以上の遷移金属を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$  である) で表されるリチウム複合酸化物を主体とし、炭酸リチウムを含有してなる正極材料を合成するに際し、少なくとも合成の一部を  $CO_2$  濃度が 0.1 容量%以上、100 容量%未満の雰囲気中で行うことを特徴とする正極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電流遮断装置を備えた非水電解液二次電池において使用される正極材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子技術の進歩により、電子機器

の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器に使用される高エネルギー密度の二次電池の要求が強まっている。従来、これらの電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等が挙げられるが、これら電池では放電電位が低くエネルギー密度の高い電池を得るという点では未だ不十分である。

【0003】 最近、リチウムやリチウム合金さらには炭素材料のようなリチウムイオンをドーブかつ脱ドーブ可能な物質を負極として使用し、また、正極にリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム複合酸化物を使用する非水電解液二次電池の研究・開発が盛んに行われている。この電池は、電池電圧が高く、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、サイクル特性に優れている電池である。

【0004】ところが、上述のような非水電解液二次電池は、何らかの原因で充電時に所定以上の電気量の電流が流れて過充電状態になると、電池電圧が高くなり、電解液等が分解してガスが発生し、電池内圧や電池温度が上昇する。さらに、この過充電状態が続くと電解質や活物質の急速な分解といった異常反応が起こり、温度上昇を伴う発熱や比較的急速な破損といった損傷状態を呈する場合がある。

【0005】かかる問題についての対策として、本発明者らは電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断装置を備え、正極材料として電池内圧上昇剤となる炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) で表面が被われたリチウム複合酸化物 ( $\text{Li}_x\text{MO}_2$ ) を用いた電池を提案した。この電池では、たとえば過充電状態が進むと正極中の炭酸リチウムが電気化学的に分解されて炭酸ガスが発生し、このガス発生により電池内圧が上昇して電流遮断装置が作動し、充電電流が遮断される。したがって、過充電における電池内部の異常反応の進行が停止し、電池の急速な温度上昇を伴う発熱や比較的急速な破損の防止が可能となる。

【0006】上記電池において、正極材料として使用される炭酸リチウムで被われたリチウム複合酸化物を合成する方法としては、たとえばコバルト、ニッケル等の遷移金属の炭酸塩と炭酸リチウムを  $\text{Li}/\text{M}$  (モル比) が  $X$  よりも大きくなるように量りとりて焼成し、リチウム複合酸化物を生成するとともに炭酸リチウムを残存させる方法、予めリチウム複合酸化物を合成しておき、このリチウム複合酸化物に炭酸リチウムを添加して再熔融させる方法がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記方法により、正極材料を合成した場合、正極材料中に残存する炭酸リチウム量が理論値量よりも遙に下まわり、残存する炭酸リチウム量をコントロールすることができない。このため、正極材料に所望の電池内圧上昇効果を持たせるのが困難である。

【0008】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、正極材料中に多量の炭酸リチウムを残存させることができ、残存炭酸リチウム量をコントロールすることが可能な正極材料の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、正極材料中に残存する炭酸リチウム量は、合成雰囲気中に  $\text{CO}_2$  を存在させることにより増大し、コントロール可能となることを見出すに至った。

【0010】本発明の正極材料の製造方法はこのような知見に基づいて完成されたものであり、一般式  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (ただし、 $M$ は1種以上の遷移金属を表し、 $0.0$

$5 \leq X \leq 1.10$ である) で表されるリチウム複合酸化物を主体とし、炭酸リチウムを含有してなる正極材料を合成するに際し、少なくとも合成の一部を  $\text{CO}_2$  濃度が  $0.1$  容量%以上、 $100$  容量%未満の雰囲気中で行うことを特徴とするものである。

【0011】本発明の製造方法において製造される正極材料は、正極活物質となるリチウム複合酸化物を主体とし、電池内圧上昇剤となる炭酸リチウムを含有してなるものである。上記リチウム複合酸化物としては、 $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (ただし、 $M$ は1種以上の遷移金属を表し、 $0.05 \leq X \leq 1.10$ である) で示されるリチウム複合酸化物、たとえば  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$  (ただし、 $0.05 \leq X \leq 1.10$ 、 $0 < Y < 1$ ) 等が挙げられる。

【0012】このようなリチウム複合酸化物と炭酸リチウムよりなる正極材料は、たとえばコバルト、ニッケル等の遷移金属 ( $M$ ) の炭酸塩と炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) を、 $\text{Li}/\text{M}$  (モル比) が  $X$  より大きくなるように量り取って混合し、 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  の温度範囲で焼成してリチウム複合酸化物を生成するとともに炭酸リチウムを残存させる方法、あるいはリチウム複合酸化物を予め合成しておき、このリチウム複合酸化物中に炭酸リチウムを添加して再熔融する方法等により合成することができる。また、上述の方法において遷移金属の炭酸塩の代わりに水酸化物、酸化物を使用しても同様に合成可能である。

【0013】ここで、本発明では、正極材料中に多量の炭酸リチウムを残存させ、残存炭酸リチウム量のコントロールを可能なものとするために、少なくとも正極材料の合成の一部を  $\text{CO}_2$  ガス濃度が  $0.1$  容量%以上、 $100$  容量%未満の雰囲気中で行うこととする。

【0014】すなわち、正極材料中に残存する炭酸リチウム量は、合成雰囲気中に  $\text{CO}_2$  ガスを存在させることにより増大し、さらに合成雰囲気中の  $\text{CO}_2$  ガス濃度を上昇させていくことにより、残存炭酸リチウム量が一定となり、正確なコントロール可能となる。なお、合成雰囲気中の  $\text{CO}_2$  ガス濃度を  $100$  容量%とすると、リチウム複合酸化物の分解が起こり、正極材料としての機能が劣化する。したがって、本発明においては、残存炭酸リチウム量の増大を図るとともに正極材料の機能を維持するために、合成雰囲気中の  $\text{CO}_2$  ガス濃度は  $0.1$  容量%以上、 $100$  容量%未満とする。

【0015】

【作用】リチウム複合酸化物を主体とし、炭酸リチウムを含有してなる正極材料を合成するに際して、合成を  $\text{CO}_2$  ガス濃度を調整していない空気中で行った場合、正極材料中に残存する炭酸リチウム量が理論値よりも遙に低くなり、残存する炭酸リチウム量をコントロールすることができない。

【0016】これに対して、上記正極材料の合成の少な

くとも一部を、 $\text{CO}_2$  ガス濃度が所定濃度範囲とされた雰囲気で行うと、正極材料中の残存炭酸リチウム量が増大し、さらに合成雰囲気中の $\text{CO}_2$  ガス濃度を上昇させていくと、残存炭酸リチウム量が一定となり、正確なコントロール可能となる。これは以下の理由によるものと考えられる。

【0017】すなわち、正極材料の合成を $\text{CO}_2$  ガス濃度を調整していない空気中で行う場合には、焼成、再溶解等の高温処理に際して、化1に示すように炭酸リチウムの分解反応（化1においては、右向きの反応）が進行する。

【0018】

【化1】



【0019】一方、合成を $\text{CO}_2$  ガス濃度が所定濃度範囲の雰囲気中で行う場合には、高温処理に際する炭酸リチウムの分解反応が抑えられる。また、炭酸リチウムが分解しても、分解生成物である酸化リチウムと合成雰囲気中に存在させた $\text{CO}_2$  ガスが反応して炭酸リチウムが合成される。したがって、正極材料中の残存炭酸リチウム量の増大が達成されることとなる。

【0020】

【実施例】本発明の好適な実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0021】実施例1

炭酸リチウムと炭酸コバルトを $\text{Li}/\text{Co}$ （モル比）＝1.15となるように量り取って混合した後、 $\text{CO}_2$  濃度0.2容量%の酸素存在雰囲気中で900℃、24時間焼成して正極材料（サンプル試料1）を合成した。

【0022】実施例2～実施例11

焼成雰囲気中の $\text{CO}_2$  濃度を表1に示すように変えた以外は実施例1と同様にして正極材料（サンプル試料2～サンプル試料11）を合成した。

【0023】実施例12

炭酸リチウムと炭酸コバルトを $\text{Li}/\text{Co}$ （モル比）＝1.15となるように量り取って混合した後、空気中で900℃、12時間焼成した後、さらに $\text{CO}_2$  濃度5.0容量%の雰囲気中で900℃、12時間焼成することにより正極材料（サンプル試料12）を合成した。

【0024】比較例1

炭酸リチウムと炭酸コバルトを $\text{Li}/\text{Co}$ （モル比）＝1.15となるように量り取って混合した後、空気中で900℃、24時間焼成して正極材料（比較試料1）を合成した。

【0025】比較例2

焼成雰囲気中の $\text{CO}_2$  濃度を100容量%としたこと以外は実施例1と同様にして正極材料（比較試料2）を合成した。

【0026】このようにして合成された各正極材料について、X線回折を行ったところ、比較試料2を除いて、 $\text{LiCoO}_2$  の合成が確認でき、いずれの正極材料においても $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の回折ピークが存在していた。

【0027】次に、各正極材料中に残存する炭酸リチウム量を調査した。その結果を表1及び図1に示す。なお、正極材料中の炭酸リチウム量は、試料を硫酸によって分解し、生成した $\text{CO}_2$  を塩化バリウムと水酸化ナトリウムを含有する溶液中に導入して吸収させ、この溶液を塩酸標準溶液で滴定することによって $\text{CO}_2$  濃度を定量し、この定量値から換算した。

【0028】

【表1】

	合成雰囲気中の CO <sub>2</sub> 濃度 (容量%)	正極材料中の残存 炭酸リチウム濃度 (重量%)
サンプル試料 1	0.2	2.72
サンプル試料 2	0.5	5.31
サンプル試料 3	1.0	5.34
サンプル試料 4	5.0	5.32
サンプル試料 5	10.0	5.36
サンプル試料 6	20.0	5.33
サンプル試料 7	50.0	5.40
サンプル試料 8	90.0	5.36
サンプル試料 9	95.0	5.32
サンプル試料10	99.0	5.36
サンプル試料11	99.9	5.35
サンプル試料12	空気中で12時間焼成 した後、CO <sub>2</sub> 濃度5. 0容量%雰囲気中で1 2時間焼成	5.34
比較試料 1	0	1.60
比較試料 2	100.0	13.41

【0029】図1および表1から、正極材料中に残存する炭酸リチウム量は、合成雰囲気中にCO<sub>2</sub> ガスを含有させることにより増大し、CO<sub>2</sub> 濃度を0.5容量%以上にすることにより、一定となることがわかる。このことから、正極材料中にCO<sub>2</sub> ガスを含有させることは、残存炭酸リチウム量を増大させる上で有効であり、特に、合成雰囲気中のCO<sub>2</sub> 濃度を0.5容量%以上とすれば、残存炭酸リチウム量が一定となり残存炭酸リチウム量の正確なコントロールが可能となることがわかった。

【0030】しかし、比較試料2のX線回折結果からわかるように、合成雰囲気中のCO<sub>2</sub> 濃度を100容量%とすると、正極活物質であるLiCoO<sub>2</sub> の分解が起こる。したがって、正極材料の機能を維持するためには、合成雰囲気中のCO<sub>2</sub> ガス濃度は100%未満とすることが必要であることがわかった。

【0031】なお、本実施例では、出発原料として炭酸リチウムと炭酸コバルトを用いたが、炭酸コバルトの代わりに酸化物、水酸化物等を出発物質としても同様の効果が得られることが確認された。また、合成する正極活

物質としてもLiCoO<sub>2</sub> 以外のリチウム複合酸化物（たとえば、Li<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Co<sub>(1-y)</sub>O<sub>2</sub>（ただし、0.05 ≤ x ≤ 1.10, 0 < y ≤ 1）を採用した場合でも本発明は同様な効果を発揮した。

#### 【0032】

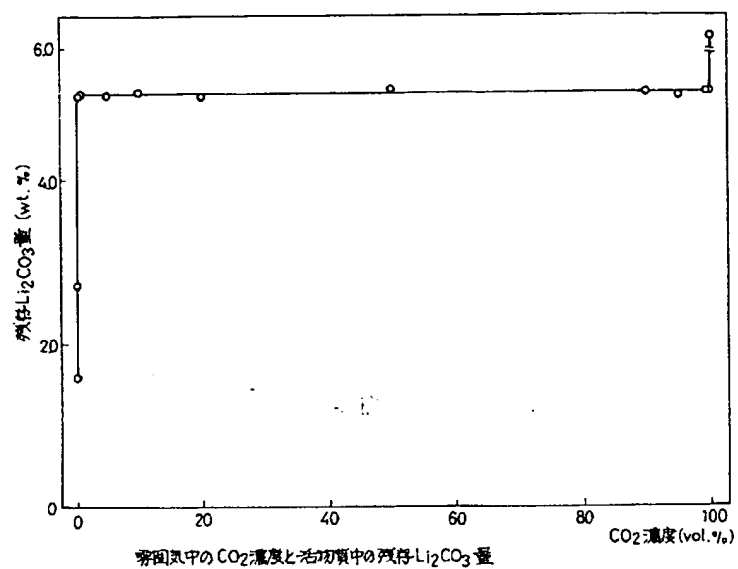
【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の正極材料の製造方法は、リチウム複合酸化物を主体とし、炭酸リチウムを含有してなる正極材料を合成するに際して、合成の少なくとも一部をCO<sub>2</sub> 濃度が0.1容量%以上、100容量%未満の雰囲気で行うので、正極材料中に残存する炭酸リチウム量を増大させることが可能である。

【0033】したがって、本発明によれば、正極材料に所望の電池内圧上昇効果を持たせることが可能となり、上記正極材料を使用する防爆密閉構造の非水電解液二次電池の安全性をより向上させることが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】合成雰囲気中のCO<sub>2</sub> 濃度と正極材料中に残存する炭酸リチウム量の関係を示す特性図である。

【図1】



**THIS PAGE BLANK (USPIC<sub>0</sub>)**

**JP Patent No. 3318941**

[Claim 1]

A method of preparing a positive electrode material mainly containing a lithium composite oxide represented by the general formula  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (where M is one or more transition metals, and  $0.05 \leq x \leq 1.10$ ) and further containing lithium carbonates, wherein

at least a part of the processes for synthesizing said positive electrode material is carried out in an atmosphere where the density of  $\text{CO}_2$  is at least 0.1 % by volume and less than 100 % by volume.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**